Lane Medical Library

Zur Kenntnis der Halogenadditionsprodukte der Fumarsäure und Maleïnsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Harry Kirchhoff

aus Halberstadt.

Halle a. S.

S. Schlesinger's Buchdruckerei.

1889.

Seinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153703_0167

Von den Halogenadditionsprodukten der Fumarsäure und Maleïnsäure ist bis jetzt, ausser den gebromten Bernsteinsäuren, nur die Monochlorbernsteinsäure bekannt, während die Versuche, weitere Chloradditionsprodukte der genannten Säuren darzustellen, erfolglos[1]) geblieben sind. Ueber die Bromsubstitutionsprodukte der Bernsteinsäure sind die Angaben teilweise ungenau oder widersprechen sich sogar.

Auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Volhard habe ich mich mit dem Studium der Halogenadditionsprodukte der Fumarsäure und Maleïnsäure beschäftigt, und sind im Folgenden die Ergebnisse meiner Untersuchungen niedergelegt.

Darstellung der Fumarsäure.

Die bequemste Darstellung der Fumarsäure ist die aus dem rohen Brombernsteinsäurebromid, das beim Bromieren der Bernsteinsäure oder deren Anhydrid nach der Methode von Volhard[2]) erhalten wird. Sollten die letzten Mutterlaugen durch Bernsteinsäure verunreinigt sein, wie es sich bei unvollständigem Bromieren ereignen kann, so neutralisiert man mit kohlensaurem Natron und fällt die Fumarsäure durch Mineralsäuren aus.

---

[1]) H. Staute: „Beitrag zur Kenntnis der Haloidderivate der Bernsteinsäure.“ Inauguraldissertation, Jena 1878.

[2]) Ann. 242, 141.

Die Darstellung der Fumarsäure durch Erhitzen von Brombernsteinsäure auf trockenem Wege[1]) liefert gegen 67% der berechneten Ausbeute. Durch einige Abänderungen glaubte ich diese gute Ausbeute noch verbessern zu können, jedoch war der Erfolg kein nennenswerter.

Um Brombernsteinsäure auf nassem Wege in Fumarsäure überzuführen, wird dieselbe mit kleinen Mengen Wassers, welche zur vollständigen Lösung der Säure ungenügend sind, wiederholt bis zum fast völligen Verdampfen des Wassers erhitzt. Den Rückstand nimmt man mit heissem Wasser auf, kocht mit Tierkohle, filtriert und dampft bis zur entstehenden Krystallhaut ein. Man erhält bis 70% der berechneten Ausbeute, vorausgesetzt, dass man, wenn die Masse zu trocken wird, für Erneuerung des Wassers Sorge trägt; im anderen Falle würde durch Verflüchtigen und Verkohlen eine erhebliche Einbusse verursacht. Vor der Darstellung der Fumarsäure durch Erhitzen der Brombernsteinsäure auf trocknem Wege hat dieses Verfahren wohl den Vorzug, dass man des lästigen und zeitraubenden Umrührens überhoben ist.

Es lag der Gedanke nahe, dass überhitzter Wasserdampf die Abspaltung des Bromwasserstoffs aus der Brombernsteinsäure erleichtern würde. Die Säure wurde mit dem gleichen Gewicht Sand gemischt und in einem Kolben überhitzten Wasserdämpfen ausgesetzt, bis die übergehenden Wassertropfen keine Halogenreaktion mehr zeigten und Fumarsäure mit überzugehen anfing. Die Ausbeute hierbei war jedoch viel zu gering; mit Wasserdampf von 160° wurden 33% der möglichen Ausbeute erzielt, während bei 170° der Kolbeninhalt teilweise verkohlte.

---

[1]) a. a. O., 158.

Versuche mit concentrierter Schwefelsäure gaben dasselbe unbefriedigende Resultat. Brombernsteinsäure wurde mit englischer Schwefelsäure bis zur völligen Lösung digeriert; die erhaltene Flüssigkeit wurde in kaltes Wasser gegossen. Die Ausbeute war sehr gering.

Die Fumarsäure, die sich durch Schwerlöslichkeit auszeichnet, kann vermittelst dieser Eigenschaft leicht rein erhalten werden. Kochen mit Tierkohle und wiederholtes Umkrystallisieren liefern eine reine und völlig weisse Fumarsäure, die selbst mit Kupferoxyd in der Flamme keine Reaktion auf Halogen giebt.

Darstellung von Maleïnsäureanhydrid.

Durch Destillation[1]) geht bekanntlich Fumarsäure teilweise unter Wasserabspaltung in Maleïnsäureanhydrid über und zwar bei einer Temperatur, die bedeutend über 200° liegt.

Unterstützt man die Wasserabspaltung durch geeignete Reagentien, so vermag schon eine gelinde Temperatur die Fumarsäure völlig in Maleïnsäureanhydrid überzuführen.

Anschütz[2]) wendet zur Bildung von Anhydriden organischer Säuren Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid an, während Volhard[3]) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid vorzügliche Erfolge erzielt.

Mischt man Fumarsäure mit Phosphorchlorid in Gewichtsmengen, die der Gleichung entsprechen:

$$3\,C_4H_4O_4 + PCl_5 = 3\,C_4H_2O_3 + PO_3H + 5\,HCl,$$

---

[1]) J. Pelouze, Ann. 11, 272. J. Wislicenus, Ann. 246, 93.
[2]) Ber. 10, 1881. Ber. 12, 2281. Ber. 14, 2792. Ber. 15, 640.
[3]) Ann. 242, 150.

und digeriert in gelinder Wärme, so entwickelt sich bald reichlich Chlorwasserstoff. Man fährt fort zu erhitzen, bis die Salzsäureentwicklung aufhört und der Retorteninhalt völlig flüssig geworden ist. Bedingung für guten Verlauf der Reaktion und gute Ausbeute ist häufiges Schütteln der Retorte, um ein Verkohlen der Masse zu vermeiden, das im Beginn der Reaktion leicht eintreten kann.

Der Retorteninhalt wird abdestilliert; sollte das Anhydrid infolge eines in Anwendung genommenen Ueberschusses von Phosphorchlorid nicht völlig frei von Phosphoroxychlorid übergegangen sein, so kann durch wiederholtes Destillieren ganz reines Anhydrid erhalten werden.

Der Schmelzpunkt: 53° und Siedepunkt: 202° stimmen mit den Angaben von Anschütz[1]) überein.

Die Ausbeute beträgt bei richtig geleiteter Reaktion etwa 84% der berechneten.

Das Maleïnsäureanhydrid ist schwer löslich in Ligroïn, leicht in Aceton, Chloroform und wasserfreiem Aether, aus dem es in sehr schönen Nadeln zu erhalten ist. Eisessig giebt mit Maleïnsäureanhydrid Maleïnsäure. Nadeln von beträchtlicher Grösse erhält man beim Erstarren von geschmolzenem Maleïnsäureanhydrid, wenn man das noch flüssige von dem bereits fest gewordenen abgiesst.

Digeriert man Fumarsäure (2 Mol.) mit Phosphoroxychlorid (1 Mol.):

$$2\,C_4H_4O_4 + PO\,Cl_3 =$$
$$2\,C_4H_2O_3 + PO_3H + 3\,HCl,$$

in gelinder Temperatur, so erhält man ebenfalls eine gute Ausbeute von Maleïnsäureanhydrid.

---

[1]) Ber. 12, 2281.

Sofort vollständig halogenfrei erhält man das Anhydrid, wenn man halogenfreie Fumarsäure mit Phosphorpentoxyd gemischt digeriert;

$$C_4 H_4 O_4 + P_2 O_5 = C_4 H_2 O_3 + 2 P O_3 H ;$$

auch hier ist die Ausbeute eine sehr gute.

Die Bildung von Maleïnsäureanhydrid aus Fumarsäure unter Wasserabspaltung ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, ohne dass bis jetzt die merkwürdige Reaktion eine genügende Erklärung gefunden hätte.

Nach der Hypothese von Wislicenus[1]) ist die Umwandlung ungesättigter Verbindungen in geometrisch Isomere durch Wärme eine Folge von Umsetzungen innerhalb des Moleküls, welche durch die alle Bindungsenergien schwächende Wärmewirkung herbeigeführt werden. Für die Art der Umsetzungen giebt Wislicenus zwei Möglichkeiten an. Entweder findet direkt ein Platzwechsel der an $\overset{C}{\underset{C}{\|}}$ gebundenen Radikale und Bildung einer beständigeren Verbindung statt, oder es wird die doppelte Bindung der Kohlenstoffatome gelockert, und nach durch energischere Affinitäten bewirkter Drehung der Systeme erfolgt ein Uebertritt des bisher unbeteiligten Radikals an die frei gewordene Valenz desselben Kohlenstoffatoms und dann die Wiederherstellung der doppelten Bindung.

Anschütz hat die frühere Annahme[2]), dass sich als Zwischenprodukt durch Anlagerung von Salzsäure an Fumarsäure Monochlorbernsteinsäure, daraus das Anhydrid derselben und zuletzt Maleïnsäureanhydrid bilde, nach neueren Untersuchungen[3])

---

[1]) J. Wislicenus: „Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekulen". S. Hirzel, Leipzig 1887. S. 54—57.

[2]) Ber. 15, 640.

[3]) Ann. 254, 160.

als unwahrscheinlich hingestellt. Diese Annahme würde auch die Bildung von Maleïnsäureanhydrid aus halogenfreier Fumarsäure mittelst P_2O_5 nicht erklären können.

Die oben beschriebenen Versuche zeigen jedenfalls, dass die Wasserabspaltung die Ursache ist, welche die Atomgruppierung der Fumarsäure in diejenige der Maleïnsäure überführt, und dass nicht umgekehrt infolge der Lagerung der Carboxyle zu einander die Abspaltung von Wasser stattfindet.

Darstellung von Isodibrombernsteinsäureanhydrid.

Kekulé[1]) stellte das genannte Anhydrid durch $^1/_2$ bis $^3/_4$ stündiges Erhitzen von Maleïnsäureanhydrid mit trocknem Brom dar, während Pictet[2]) die Lösung des Anhydrids in wasserfreiem Chloroform mit der berechneten Menge Brom zwei Stunden im geschlossenen Gefäss auf 100° erhitzt.

Beide Methoden sind aber bei der leichten Abspaltung von Bromwasserstoff und Bildung von Brommaleïnsäureanhydrid zur Darstellung eines reinen Isodibrombernsteinsäureanhydrids nicht geeignet. Kekulé hat auch wirklich die Abspaltung von Bromwasserstoff bei der von ihm beschriebenen Methode beobachtet, und statt 62,01% Brom hatte das von Kekulé dargestellte Anhydrid nur 60,08%; Pictet entfernt das Chloroform durch Verjagen auf dem Wasserbade, trotzdem er kurz darauf bemerkt, dass wenig über 100° die Bromwasserstoffabspaltung beginnt und Brommaleïnsäureanhydrid zurückbleibt.

In der That ist Erwärmung gar nicht nötig. Versetzt man die chloroformige Lösung von Maleïnsäureanhydrid mit der berechneten Menge wasserfreien Broms, so findet nach

[1]) Ann. Spl. II. 87.
[2]) Ber. 13, 1670.

ganz kurzer Zeit unter Wärmeentwicklung die Addition des Broms statt, und die Lösung wird bald fast farblos. Das Chloroform entfernt man durch einen trocknen Luftstrom in ganz mässiger Wärme.

Letztere Operation, bei der eine geringe Wärmeanwendung nötig ist, kann durch die im Folgenden geschilderte Darstellung von Isodibrombernsteinsäureanhydrid umgangen werden.

Man bringt das Maleïnsäureanhydrid in eine Retorte mit angeschmolzenem Rohr, wie sie Volhard[1]) bei der Bromierung der Bernsteinsäure anwendet, und fügt die nötige Menge Brom hinzu; sodann erhitzt man sehr gelinde bis zum Schmelzen des Maleïnsäureanhydrids. Nach kurzer Zeit ist das Brom völlig verschwunden; eine fast farblose klare, ölige Flüssigkeit ist zurückgeblieben, ohne dass sich die geringste Abspaltung von Bromwasserstoff bemerklich gemacht hätte. Einen etwaigen Ueberschuss von Brom entfernt man durch einen Strom trockner Luft.

Das Isodibrombernsteinsäureanhydrid bleibt lange flüssig, wie auch schon Kekulé und Pictet angegeben haben, und trübt sich, wenn es nicht sofort eingeschmolzen wird, durch Ausscheidung von etwas Hydrat. Nach einiger Zeit erstarrt das Anhydrid; leichter und sofort erhält man es durch eine Kältemischung fest.

Darstellung der Isodibrombernsteinsäure.

Kekulé[1]) und Pictet[2]) stellen die Isodibrombernsteinsäure durch Versetzen des Anhydrids mit wenig Wasser dar; die

[1]) Ann. 242, 145.
[2]) Ann. Spl. II. 88.
[3]) Ber. 13, 1670.

Flüssigkeit kocht auf und wird beim Erkalten fest. Doch weder Kekulé noch Pictet können reine Isodibrombernsteinsäure erhalten haben.

Schon bei 14° zersetzt sich, wie Wislicenus[1]) angiebt, die wässrige Lösung der Säure, sodass in 24 Stunden 4% verändert sind; bei 47% sind in einer Stunde 11% bei 50° in 2 Stunden 29%, bei 99° dagegen die ganzen Mengen der in Anwendung gebrachten Säure in Bromwasserstoff und Bromfumarsäure gespalten.

Es ist also wohl unmöglich, dass durch die oben angeführte Darstellung der Isodibrombernsteinsäure ein reines Produkt erhalten werden kann.

Eine unter den angegebenen Bedingungen hergestellte Säure ergab auch nur 54,6% statt der verlangten 57,9% Br.

Kekulé beobachtete, dass bei der Verbindung von Isodibrombernsteinsäureanhydrid mit Wasser etwas gewöhnliche Dibrombernsteinsäure entsteht, was Pictet nicht gefunden haben will.

Bei zahlreichen Darstellungen der Isodibrombernsteinsäure aus dem Anhydrid habe ich jedes Mal eine nicht unbeträchtliche und nicht zu übersehende Menge von gewöhnlicher Dibrombernsteinsäure feststellen können.

Bei einer annähernden Bestimmung des Verhältnisses der beiden isomeren Säuren, ergab es sich, dass ungefähr 19% gewöhnliche Dibrombernsteinsäure entstanden waren.

Der Einwurf, dass vielleicht das in Anwendung gebrachte Maleïnsäureanhydrid Fumarsäure enthalten habe, kann nicht gemacht werden, da die Fumarsäure mit einem Ueberschuss von Phosphorpentachlorid digeriert und das entstandene Maleïnsäureanhydrid vier Destillationen unterworfen worden

[1]) Ann. 246, 66.

war. Ausserdem war das aus diesem Anhydrid dargestellte Isodibrombernsteinsäureanhydrid völlig klar.

Oben war schon angegeben, dass jede Wärmeentwicklung bei der Säurebildung ausgeschlossen sein muss. Das Anhydrid muss deshalb langsam in Eiswasser gegossen werden und unter Umschütteln Lösung abgewartet werden, bevor neue Mengen zugesetzt werden. Die erhaltene Lösung von Isodibrombernsteinsäure, die durch gewöhnliche Dibrombernsteinsäure getrübt ist, lässt man einige Zeit stehen, filtriert und zieht mit Aether aus. Die mit Chlorcalcium entwässerte Lösung hinterlässt bei freiwilligem Verdunsten die Säure in klaren rhombischen Tafeln, die bei 160° schmelzen; bei etwas höherer Temperatur zersetzt sich die Säure unter Abspaltung von Bromwasserstoff.

Die Salze der Isodibrombernsteinsäure sind sehr unbeständig, schon bei der Sättigung der Säure mittelst Carbonaten in der Kälte wird Brommetall gebildet.

Nur das Kalksalz konnte ich einigermassen rein zur Analyse bekommen.

Isodibrombernsteinsaures Calcium.

$$C_4 H_2 Br_2 O_4 Ca + 3 H_2 O.$$

Das Salz wurde durch Digestion der Säurelösung mit überschüssigem kohlensauren Kalk dargestellt und krystallisiert in Gruppen von kleinen, tafelförmigen Krystallen.

1. 0,4335 gr Substanz gaben 0,1864 gr Br,
2. 0,7056 gr „ „ 0,1072 gr $H_2 O$,
3. 0,7056 gr „ „ 0,0815 gr Ca,
   0,6973 gr „ „ 0,0806 gr Ca,
   0,4143 gr „ „ 0,0479 gr Ca.

Für $C_4 O_4 H_2 Br_2 Ca + 3 H_2 O$:

berechnet:	gefunden:
Br: 43,48	43,00
$H_2 O$: 14,67	15,19
Ca: 10,87	a: 11,55; b: 11,56; c: 11,56.

Gewöhnliche Dibrombernsteinsäure.

Der Darstellung der Dibrombernsteinsäure aus Bernsteinsäure, wie sie Kekulé[1]) sowie J. Gorodetzky und C. Hell[2]) angeben, ist das Verfahren von Baeyer[3]) entschieden vorzuziehen.

Baeyer erhitzt Fumarsäure im Wasserbade mit Brom und Wasser im geschlossenen Gefäss. Die Ausbeute ist fast quantitativ und, da nur geringer Druck entsteht, ist es möglich grössere Mengen in einer Operation zu verarbeiten, während bei der Darstellung aus Bernsteinsäure, die keine guten Ausbeuten liefert, der entstehende Bromwasserstoff der Anwendung grösserer Mengen hinderlich ist.

Petri[4]) hatte schon bemerkt, dass auch beim Stehen von Fumarsäure mit Brom und Wasser in gewöhnlicher Temperatur nach ungefähr 14 Tagen die Bildung von Dibrombernsteinsäure vor sich gegangen ist.

Ich setzte die mit Fumarsäure, Brom und Wasser gefüllte Flasche den directen Sonnenstrahlen aus, alsdann war innerhalb eines Tages das Brom addiert.

---

[1]) Ann. Spl. 1, 352.
[2]) Ber. 21. 1729.
[3]) Ber. 18, 676.
[4]) Ann. 195, 58.

Ein Anhydrid der gewöhnlichen Dibrombernsteinsäure mittelst Phosphorpentachlorids darzustellen, gelang nicht. Auf dem Wasserbade tritt keine Reaktion ein; bei stärkerem Erhitzen erhält man Brommaleïnsäureanhydrid.

Bromsubstituierte Bernsteinsäuren mit Uranoxydsalz im Sonnenlicht.

Nach Seecamp[1]) wird die wässrige Lösung der Bernsteinsäure, der Uranoxydsalz zugesetzt ist, im Sonnenlicht in Kohlensäure und Propionsäure zerlegt:

$$H O_2 C. C_2 H_4. C O_2 H = C O_2 + H. C_2 H_4. C O_2 H.$$

Wäre es möglich, diese auf Oxydation, ähnlich der electrolytischen Zersetzung[2]) beruhende Spaltung auch bei bromsubstituierten Bernsteinsäuren herbeizuführen, so würde damit ein Einblick in die Konstitution dieser genannten Säuren gewonnen. Sind die beiden Dibrombernsteinsäuren geometrisch verschieden, so müssten sie dieselbe bromierte Propionsäure liefern; strukturverschiedene Säuren würden zwei verschiedene Dibrompropionsäuren geben.

Lösungen von Monobrombernsteinsäure und den beiden Dibrombernsteinsäuren wurden nach der oben angegebenen Vorschrift Seecamps mehrere Monate dem Sonnenlicht ausgesetzt. Doch bei keiner der drei genannten war aus dem Reaktionsprodukt eine bromierte Fettsäure abzuscheiden, die ja durch Ausschütteln mit Aether sich leicht hätte gewinnen lassen müssen.

---

[1]) Ann. 133, 253.

[2]) Lassar-Cohn, Ann. 251, 352.

Ein gleichzeitig angesetzter Versuch mit Bernsteinsäure bestätigte die Angaben Seecamps und lieferte bei reichlicher Kohlensäureabspaltung Propionsäure.

Verhalten von Chlor gegen fumarsaures und maleïnsaures Natrium.

Carius[1]) führte vor 26 Jahren an, dass eine wässrige Lösung von unterchloriger Säure meist sehr rasch ihre Säure in der Form des Hydrats H O Cl an ungesättigte Säuren abtritt. Er hat so aus der Citrakonsäure die Monochlorcitramalsäure dargestellt:

$$(C\,O_2\,H)\,(C\,H_3)\,C{:}C\,H\,(C\,O_2\,H) + H\,O\,Cl =$$
$$(C\,O_2\,H)\,(C\,H_3)\,Cl\,C.\,C\,H\,(O\,H)\,(C\,O_2\,H).$$

Gottlieb[2]) und Morawski[3]) haben sich weiter mit der Einwirkung der unterchlorigen Säure auf citrakonsaures Natrium beschäftigt und gefunden, dass die Reaktion nur in der Kälte glatt verläuft, was Melikoff und Feldmann[4]) bestätigten.

Wenn die Reaktion ohne Abkühlung vor sich geht und Chlor im Ueberschuss ist, so bildet sich die Monochlorcitramalsäure nur als Zwischenprodukt, die Endprodukte sind Trichlorbuttersäure und Trichloraceton.

---

[1]) Ann. 126. 195.
[2]) Ann. 160, 101.
Journ. pr. Ch. n. Folg. 12, 1.
[3]) Journ. pr. Ch. n. Folg. 12, 369.
[4]) Ann. 253. 87.

Nicht nur die zweibasische Citrakonsäure und deren isomere Säuren, sondern auch die einbasischen, wie die Crotonsäure[1]), verbinden sich mit unterchloriger Säure.

Möglich war es, dass die Fumarsäure und Maleïnsäure sich ähnlich wie die nächst höheren homologen Säuren verhalten würden. Eine Bestätigung dieser Vermutung durch den Versuch stellte bereits Carius in Aussicht; wahrscheinlich ist aber der erwartete Erfolg ausgeblieben, da eine Monochloräpfelsäure, die hätte entstehen müssen, nicht bekannt ist:

$$(C\,O_2\,H)\,H\,C : C\,H\,(C\,O_2\,H) + H\,O\,Cl =$$
$$(C\,O_2\,H)\,H\,Cl.\,C\,C\,H\,(O\,H)\,(C\,O_2\,H).$$

Meine Versuche, durch Behandeln von fumarsaurem und maleïnsaurem Natrium mit Chlor Chloräpfelsäure zu erhalten, blieben ohne Erfolg.

In 2procentige Lösungen der Natriumsalze wurde Chlor eingeleitet bis zur Gelbfärbung; die Flüssigkeit blieb längere Zeit stehen. Der ätherische Auszug ergab nur geringe Mengen eines teilweise erstarrenden und dem Chloral ähnlich riechenden Oeles.

Verhalten von Chlor gegen Fumarsäure.

Die Bildung der Dibrombernsteinsäure aus Fumarsäure ist eine so glatte, dass man erwarten durfte, die Fumarsäure werde ein gleiches Verhalten gegen Chlor zeigen und eine der gewöhnlichen Dibrombernsteinsäure entsprechende Dichlorbernsteinsäure liefern. Mit den nach dieser Richtung an-

[1]) Ann. 234, 197.

gestellten Versuchen beschäftigt, ersah ich aus Angaben von H. Staute[1]), dass dieser Fumarsäure mit Chlorwasser im geschlossenen Rohre erhitzt, aber eine Dichlorbernsteinsäure nicht erhalten hatte.

Fumarsäure und Chlorhydrat.

5 gr Fumarsäure wurden mit 60 gr Wasser in ein Einschmelzrohr gegeben, das durch Eiswasser äusserlich gekühlt wurde. Darauf wurde Chlor eingeleitet, bis ein dicker Brei von Chlorhydrat entstanden war.

Das zugeschmolzene Rohr wurde mehrere Tage den Sonnenstrahlen ausgesetzt, bis die Farbe des Chlors verschwunden war. Beim Oeffnen des Rohrs zeigte sich etwas Druck und in der Flüssigkeit entwickelten sich reichlich Gasblasen, die als Kohlensäure erkannt wurden.

Der flüssige Röhreninhalt wurde von dem festen abgesaugt; der letztere erwies sich als unangegriffene Fumarsäure. Die Flüssigkeit wurde mit Aether ausgezogen und der mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Auszug der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Das Produkt wurde noch einmal, um geringe Spuren von Fumarsäure zu entfernen, mit absolutem Aether digeriert. Die von der Fumarsäure abfiltrierte Lösung hinterliess beim Verdunsten weisse Krystalle, die deutliche Halogenreaktion zeigten und unter teilweisem Schmelzen, ähnlich der gewöhnlichen Dibrombernsteinsäure sublimierten und zwar in Blätt-

[1]) Inauguraldissertation, Jena 1878. „Beitrag zur Kenntnis der Haloïdderivate der Bernsteinsäure."

chen im Unterschied zu der in Nadeln sublimierenden Fumarsäure.

Der Versuch mit Chlorhydrat zeigte also, dass Chlor auf Fumarsäure einwirkt, dass aber mittelst des Chlorhydrats zu wenig Chlor zugeführt werden kann, da selbst bei achtfachem Ueberschuss an Wasser sich nicht die hinreichende Menge von Chlorhydrat gebildet hatte, während die nötige Anwendung eines Einschmelzrohres weiterem Ueberschuss von Wasser eine Grenze setzte.

Fumarsäure und flüssiges Chlor.

In je ein Einschmelzrohr von genügender Stärke werden 10 gr sehr fein zerriebene Fumarsäure gefüllt und in das so vorbereitete Rohr, das in eine Kältemischung gestellt ist, Eisstückchen geworfen, deren Menge ungefähr 5 ccm Wassers entspricht. Inzwischen wird in einem hohen und nicht zu weiten Becherglas, das in einem mit Sand gefüllten Topf eingebettet ist, eine Mischung von fester Kohlensäure und Aether bereitet. Das in der Kältemischung genügend abgekühlte Rohr wird in die Kohlensäure-Aethermischung gestellt und Chlor in raschem Strome durch ein bis eben unter den Spiegel der äusseren Kältemischung reichendes Rohr zugeführt. Das Chlor verdichtet sich sehr schnell, so dass nur unerhebliche Mengen entweichen. Man kann die erhaltene Chlormenge durch Wiegen des Rohrs vor und nach der Chloreinführung ermitteln, oder, was bequemer ist, man ermittelt annähernd die lichte Weite des Einschmelzrohres und berechnet, wie viel Kubikcentimeter Chlor für die angewendete Menge Fumarsaure nötig sind. Man nimmt einen Ueberschuss

von Chlor, da eine zu geringe Menge die Dichlorbernsteinsäure mit unangegriffener Fumarsäure verunreinigt, während andrerseits ein Ueberschuss von Chlor nicht weiter auf die Dichlorbernsteinsäure einwirkt.

Das Einschmelzrohr wird, noch in der Kohlensäure-Aethermischung befindlich, vor dem Gebläse zugeschmolzen und sodann den Sonnenstrahlen ausgesetzt. Da sich die Fumarsäure am Boden des Rohrs festsetzt und durch die sich allmählich bildende Dichlorbernsteinsäure zu einer festen Masse wird, so ist es nötig, die Röhren des öfteren tüchtig umzuschütteln, um so ein weiteres Einwirken des Chlors zu ermöglichen.

In der Flüssigkeit verteilt sich so die Fumarsäure und an ihre Stelle treten allmählich Krystalle von blättrigem Gefüge.

Nachdem die Röhren mehrere Tage den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt sind, stellt man dieselben in eine aus Eis und Kochsalz hergestellte Kältemischung und lässt nach dem Aufblasen des Rohrs das überschüssige Chlor heraus.

Die ausgeschiedenen Krystalle von Dichlorbernsteinsäure werden von der Flüssigkeit abgesaugt: die letztere lässt man im Vacuum weiter eindunsten, um die gelöste Dichlorbernsteinsäure zu gewinnen. Die Mutterlauge raucht an der Luft, da sie von Salzsäure gesättigt ist; der letzte Rest der Flüssigkeit enthält eine geringe Spur einer sehr hygroscopischen Substanz, die zu untersuchen bei der geringen Menge derselben unmöglich war.

Es lieferten je 10 gr Fumarsäure 13,5 gr Dichlorbernsteinsäure, entsprechend 83,75 % der berechneten Ausbeute.

0,3857 gr der Säure gaben 0,5868 gr Ag Cl, entsprechend 0,1452 gr Cl;

0,5438 gr gaben 0,8314 gr Ag Cl, entsprechend 0,2057 gr Cl

0,4223 gr gaben 0,4030 gr CO_2 = 0,1099 gr C und 0,0979 gr H_2O = 0,0109 gr H.

Für $C_4O_4H_4Cl_2$

	berechnet:	gefunden:
Cl:	37,97	37,65; 37,83
C:	25,67	26,02
H:	2,14	2,58

Die Dichlorbernsteinsäure ist in Wasser etwas leichter löslich als die gewöhnliche Dibrombernsteinsäure; sie ist leicht löslich in Alkohol und Aether. Beim Erhitzen sublimiert die Säure unter teilweisem Schmelzen in tafelförmigen Krystallen. Beim Stehen einer wässrigen Lösung zersetzt sich die Dichlorbernsteinsäure unter Abscheidung von Chlorwasserstoff.

Zur weiteren Charakterisierung der Säure wurden einige Salze und Ester dargestellt.

Salze der Dichlorbernsteinsäure.

Da die Dichlorbernsteinsäure, wie alle Halogenderivate der Bernsteinsäure, sehr leicht zersetzlich ist, wurden die Lösungen der Salze im Vacuum eingedunstet. Wo es nicht anders bemerkt ist, wurden die Salze durch Digestion der Säurelösung mit dem betreffenden kohlensauren Metall in der Kälte dargestellt. Beim Erhitzen verpufft das Silbersalz, während die andren sich zu einer voluminösen Kohle aufblähen.

Dichlorbernsteinsaures Strontium.

$C_4H_2Cl_2O_4Sr + H_2O$.

Die wässrige Flüssigkeit hinterlässt ein dickes Oel, das allmählich erstarrt. Durch Alkohol wird das Salz aus seiner wässrigen Lösung in Nadeln gefällt.

0,3043 gr des Salzes gaben 0,3011 gr Ag Cl, entsprechend 0,0745 gr Cl;

0,2962 gr gaben 0,0174 gr H_2O;

0,1052 gr gaben 0,0666 gr $SrSO_4$, entsprechend 0,0318 gr Sr.

Für $(C_4O_4H_2Cl_2)Sr + H_2O$:

	berechnet:	gefunden:
Cl:	24,44	24,48
H_2O:	6,20	5,87
Sr:	30,12	30,23

Dichlorbernsteinsaures Calcium.

$C_4H_2Cl_2O_4Ca + 2H_2O$.

Das Salz krystallisiert in undeutlichen Krusten aus; in Wasser und Alkohol ist es leicht löslich.

0,3993 gr des Salzes gaben 0,4431 gr Ag Cl, entsprechend 0,1096 gr Cl;

0,3958 gr gaben 0,4388 gr Ag Cl, entsprechend 0,1086 gr Cl;

0,3288 gr gaben 0,0458 gr H_2O;

0,3288 gr gaben 0,1726 gr $CaSO_4$, entsprechend 0,0508 gr Ca;

0,1731 gr gaben 0,0905 gr $CaSO_4$, entsprechend 0,0266 gr Ca.

Für $C_4H_2O_4Cl_2Ca + 2H_2O$

	berechnet:	gefunden:
Cl.	27,20	27,45; 27,44
HO:	13,79	13,93
Ca:	15,33	15,45; 15,37.

Dichlorbernsteinsaures Baryum.

$C_4H_2Cl_2O_4Ba$.

Das in Wasser leicht lösliche Barytsalz krystallisiert in kleinen warzenförmigen Krystallen und wird aus seiner wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt.

0,5087 gr des Salzes gaben 0,4461 gr Ag Cl, entsprechend 0,1104 gr Cl;

0,5436 gr gaben 0,3853 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,2266 gr Ba;

0,7089 gr gaben 0,5037 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,2962 gr Ba.

Für $C_4 H_2 Cl_2 O_4 Ba$

berechnet:	gefunden:
Cl: 22,05	21,70
Ba: 42,55	41,69; 41,78.

Dichlorbernsteinsaures Zink.

$C_4 H_2 Cl_2 O_4 Zn + 3 H_2 O$.

Das Zinksalz krystallisiert aus seiner wässrigen Lösung in Tafeln.

0,2428 gr des Salzes gaben 0,2270 gr Ag Cl, entsprechend 0,0562 gr Cl;

0,1868 gr gaben 0,0331 gr $H_2 O$;

0,1868 gr gaben 0,1013 gr $ZnSO_4$, entsprechend 0,0409 gr Zn.

Für $C_4 H_2 Cl_2 O_4 Zn + 3 H_2O$

berechnet:	gefunden:
Cl: 23,36	23,15
$H_2 O$: 17,76	17,72
Zn: 21,38	21,90

Dichlorbernsteinsaures Silber.

$C_4 H_2 Cl_2 O_4 Ag_2$.

Das Silbersalz erhält man durch Wechselzersetzung zwischen dichlorbernsteinsaurem Ammoniak und Silbernitrat als einen auch in heissem Wasser unlöslichen amorphen Niederschlag, der sich am Licht rasch dunkel färbt.

0,4584 gr des Salzes gaben 0,3328 gr Ag Cl, entsprechend 0,0823 gr Cl;

0,4584 gr gaben 0,2795 gr Ag_2S, entsprechend 0,2451 gr Ag;

0,4439 gr gaben 0,1948 gr CO_2 = 0,0531 gr C und 0,0337 gr H_2O = 0,0037 gr H.

Für $C_4 H_2 Cl_2 O_4 Ag_2$

	berechnet:	gefunden:
Cl:	17,71	17,95
Ag:	53,87	53,47
C:	11,97	11,96
H:	0,50	0,83

Dichlorbernsteinsaures Kupfer.

$C_4 H_2 Cl_2 O_4 Cu + 3 H_2 O$.

Das Kupfersalz krystallisiert in mikroscopischen Nadeln.

0,180 gr des Salzes gaben 0,1732 gr Ag Cl, entsprechend 0,0428 Cl;

0,2280 gr gaben 0,2162 gr Ag Cl, entsprechend 0,0535 gr Cl

0,4098 gr gaben 0,0750 gr H_2O;

0,2138 gr gaben 0,1095 gr $CuSO_4$, entsprechend 0,0434 gr Cu;

0,4098 gr gaben 0,2128 gr $CuSO_4$, entsprechend 0,0843 gr Cu.

Für $C_4 H_2 Cl_2 O_4 Cu + 3 H_2 O$

	berechnet:	gefunden:
Cl:	23,51	23,75; 23,46
Cu:	20,86	20,30; 20,57
H_2O:	17,88	18,30.

Dichlorbernsteinsaures Cadmium.

$C_4 H_2 Cl_2 O_4 Cd + 3 H_2 O$.

Das Cadmiumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert in sternförmig gruppierten Nadeln aus; aus der wässrigen Lösung wird es durch Alkohol gefällt.

0,4430 gr des Salzes gaben 0,3672 gr Ag Cl, entsprechend 0,0908 gr Cl;

0,3920 gr gaben 0,0594 gr H_2O;

0,3920 gr gaben 0,2334 gr $CdSO_4$, entsprechend 0,1257 gr Cd.

Für $C_4H_2Cl_2O_4Cd + 3H_2O$

	berechnet:	gefunden:
Cl:	20,23	20,50
H_2O:	15,38	15,15
Cd:	31,91	32,07.

Ester der Dichlorbernsteinsäure.

Diäthylester der Dichlorbernsteinsäure.

$C_4H_2Cl_2O_4(C_2H_5)_2$.

Derselbe wurde dargestellt durch Einleiten von Salzsäure in die äthylalkolische Lösung der Dichlorbernsteinsäure. Aus der so erhaltenen Flüssigkeit scheidet sich der Ester schon beim Stehen aus. Die Flüssigkeit wird in durch Eis gekühlte Lösung von kohlensaurem Natron gegossen, der ausfallende Ester mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Durch Lösen des Esters in Alkohol und Ausfällen mit Wasser erhält man ihn völlig rein; er fällt in grossen, schön glänzenden Nadeln aus. In heissem Wasser ist der Ester etwas löslich, sehr leicht in Weingeist, Chloroform und ätherischen Lösungsmitteln. Er hat einen aromatischen Geruch, der bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr schwach ist, beim Erhitzen aber stärker hervortritt und stechend wird. Mit Wasser gekocht, verflüchtigt er sich; nach dem Erhitzen reagiert das Wasser neutral, also hat keine Abspaltung von Chlorwasserstoff stattgefunden. Der Schmelzpunkt des Esters liegt bei 61,75—62°.

0,2908 gr des Esters gaben 0,3374 gr Ag Cl, entsprechend 0,0835 gr Cl;

0,3560 gr gaben 0,5221 gr CO_2 = 0,1424 gr C und 0,1667 gr H_2O = 0,0185 gr H.

Für $C_4H_2Cl_2O_4(C_2H_3)_2$.

	berechnet:	gefunden:
Cl:	29,22	28,71
C:	39,51	40,00
H:	4,94	5,20

Dimethylester der Dichlorbernsteinsäure.

$C_4H_2Cl_2O_4(CH_3)_2$.

Durch Einleiten von Salzsäure in die methylalkoholische Lösung der Dichlorbernsteinsäure erhält man den Dimethylester. Die erhaltene Flüssigkeit wird in mit Eis gekühlte Lösung von kohlensaurem Natron gegossen; der Ester fällt krystallinisch aus und wird auf einem durch Eiswasser äusserlich gekühlten Trichter abgesaugt. Durch Fällen aus der alkoholischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhält man den Ester flüssig; er wird auch bei längerem Stehen nicht fest. Erst bei Anwendung einer Kältenmischung erstarrt er.

0,3194 gr des Esters gaben 0,4182 gr Ag Cl, entsprechend 0,1035 gr Cl.

berechnet:	gefunden:
Cl. 33,02	32,40.

In Methylalkohol und Aether ist der Ester sehr leicht löslich und krystallisiert in ganz vorzüglich ausgebildeten derben Prismen; man kann ihn leicht durch Umkrystallisieren rein erhalten. Der sich aus der verdunstenden Lösung flüssig ausscheidende Ester kann durch einen Krystall desselben Esters zum Erstarren gebracht werden. Der Schmelzpunkt des Dimethylesters liegt bei 31,5—32°.

Verhalten von Chlor gegen Maleïnsäure.

Die Vermutung, durch Chloraddition an die Maleïnsäure eine Isodichlorbernsteinsäure erhalten zu können, bestätigte sich nicht. Es ergab sich eine der aus Fumarsäure entstandenen gleiche Dichlorbernsteinsäure.

Maleïnsäure und Chlorhydrat.

5 gr Maleïnsäure wurden mit Chlorhydrat im zugeschmolzenen Rohr der Sonne ausgesetzt, bis das Chlor verschwunden war. Beim Oeffnen des Rohrs entwich, wie bei dem mit Fumarsäure angestellten analogen Versuch, Kohlensäure.

Die Flüssigkeit wurde mit Aether ausgezogen. Die getrocknete ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten ein weisse Krystallmasse, die von einer hygroscopischen Masse etwas durchsetzt war; von dieser durch Waschen mit Wasser getrennt, ergab sich eine halogenhaltige, nicht schmelzende Säure, die der aus Fumarsäure erhaltenen Dichlorbernsteinsäure ähnlich war. Der Aethylester, der aus der erhaltenen Säure dargestellt wurde, hat denselben Schmelzpunkt wie jener der Dichlorbernsteinsäure, welche aus Fumarsäure dargestellt war, bei 62°.

Maleïnsäure und flüssiges Chlor.

Zur Darstellung grösserer Mengen des Chloradditionsproduktes der Maleïnsäure gebrauchte ich die bei der Dar-

stellung der Dichlorbernsteinsäure aus Fumarsäure beschriebene Methode. Je 10 gr Maleïnsäure werden mit flüssigem Chlor und Wasser in Röhren eingeschmolzen und dem Sonnenlicht längere Zeit ausgesetzt. Häufiges Schütteln ist nötig, um die sich zu Boden setzende Maleïnsäure mit dem Chlor in innige Berührung zu bringen. Nach dem Oeffnen der Röhren wird der feste Inhalt von dem flüssigem abgesaugt. Die Krystalle erweisen sich als Dichlorbernsteinsäure; der aus der Säure dargestellte Diäthylester schmilzt bei 62°.

Die stark salzsaure Mutterlaugen geben weitere Krystalle und zuletzt auch die bei der Darstellung der Dichlorbernsteinsäure aus Fumarsäure beobachtete hygroscopische Substanz in geringer Menge. Auch die aus den Mutterlaugen gewonnenen Krystalle erwiesen sich mit der aus Fumarsäure gewonnenen Dichlorbernsteinsäure identisch, was durch den bei 62° schmelzenden Aethylester bewiesen wurde.

Aus je einem Rohr wurden gegen 75% der berechneten Ausbeute an Dichlorbernsteinsäure gewonnen.

Oben führte ich bereits an, dass sich bei der Einwirkung des Chlors auf die Maleïnsäure Kohlensäure gebildet hatte und dass die Mutterlaugen stark salzsauer waren. Ein Teil des Chlors hatte also oxydierend eingewirkt und sich dabei der Chlorwasserstoff gebildet. Maleïnsäure verwandelt sich beim Zusammentreffen mit starken Säuren, am schnellsten mit dem Halogenwasserstoffsäuren, in Fumarsäure. Hierbei ist die Anwendung von Wärme gar nicht nötig, sondern es genügt, die Maleïnsäure mit concentrierter Chlorwasserstoffsäure[1]) sich selbst zu überlassen.

Diese Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure ist vermutlich bei der Einwirkung des Chlors auf die Maleïn-

[1]) Anschütz, Ann. 254, 175.

säure infolge der sich durch Nebenreaktionen gebildeten Salzsäure vorausgegangen, und dann erst hat die Anlagerung des Chlors an die Fumarsäure und Bildung von Dichlorbernsäure stattgefunden.

Während des Drucks vorstehender Abhandlung ist es mir gelungen die der oben beschriebenen Dichlorbernsteinsäure isomere Säure darzustellen.

Maleïnsäureanhydrid wurde mit flüssigem Chlor im geschlossenen Gefäss dem Sonnenlicht ausgesetzt. Das so erhaltene Isodichlorbernsteinsäureanhydrid, welches bisher ebenfalls unbekannt war, bildet blättrige Krystalle. Das Anhydrid blieb im offenen Gefäss an der Luft stehen und ging durch Wasseranziehung in *Isodichlorbernsteinsäure* über, welche aus Wasser umkrystallisiert wurde.

0,3406 gr der Säure gaben 0,5258 gr Ag Cl, entsprechend 0,1301 gr Cl;

0,4289 gr gaben 0,4070 gr $C O_2 = 0{,}1110$ gr C und 0,0917 gr $H_2 O = 0{,}0102$ gr H.

Für $C_4 H_4 Cl_2 O_4$

berechnet:	gefunden:
Cl: 37,97	38,20
C: 25,67	25,88
H: 2,14	2,38.

Die Isodichlorbernsteinsäure ist in Wasser äusserst leicht löslich und schmilzt bei 165° unter Abspaltung von Chlorwasserstoff; mit ihrer genaueren Untersuchung bin ich noch beschäftigt.

Vita.

Harry Kirchhoff Halberstadtensis natus sum die XXV. mensis Aprilis anni 1865, patre Alberto, matre Minna, e gente Pampel, quos adhuc vivos summa cum pietate colo. Fidei addictus sum evangelicae.

Primis litterarum elementis in gymnasio reali Halberstadtensi imbutus, inde ab anno 1875 frequentavi gymnasium reale Halense, quod tum florebat auspiciis viri egregii Schrader. Auctumno anni 1884 adii universitatem Halensem, ubi usque ad hoc tempus litteris chemicis operam navavi.

Scholis interfui clarissimorum virorum:

Baumert, Dorn, H. Erdmann, Frech, a Fritsch, Haym, Knoblauch, Luedecke, Vaihinger, Volhard.

Quibus omnibus viris, optime de me meritis, gratias ago quam maximas.